



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 9 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 2 8 6 8 6 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 1 - 2 8 6 8 6 5]

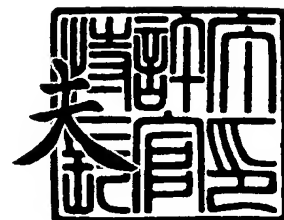
出 願 人 新日本石油株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 11-0326

【提出日】 平成13年 9月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C10M141/06

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社
 潤滑油部潤滑油研究所内

 【氏名】 白浜 真一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社
 中央技術研究所内

 【氏名】 山田 恭久

【特許出願人】

 【識別番号】 000004444

 【氏名又は名称】 日石三菱株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100103285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 森田 順之

【選任した代理人】

 【識別番号】 100093540

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岡澤 英世

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 073406

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 内燃機関用潤滑油組成物
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鉱油及び／又は合成油からなる基油に（A）コハク酸イミド系無灰分散剤を窒素元素換算量で 0.08～0.40 質量％、（B）金属系清浄剤を金属元素換算量で 0.06～0.18 質量％、（C）セカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛をリン元素換算量で 0.04～0.08 質量％、（D）リン含有無灰摩耗防止剤をリン元素換算量で 0.01～0.04 質量％配合し、かつ組成物中の硫酸灰分量が 0.3～0.8 質量％であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項 2】 前記（B）成分がアルカリ土類金属のサリシレートである請求項 1 に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項 3】 前記（D）成分が亜リン酸エステルのアミン塩である請求項 1 又は 2 に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項 4】 排ガス後処理装置を装着したディーゼルエンジンに使用される請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項 5】 ディーゼルパティキュレートフィルターを装着したディーゼルエンジンに使用される請求項 1 乃至 4 のいずれかの項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

環境問題を背景に、世界各国の排出ガス規制は年々厳しくなっており、特にディーゼルエンジンからの排ガスについては、NO_xや粒子状物質（SPM）の低減が急務となっている。従来からこれらの排ガスを低減させるために、ディーゼルエンジンには、例えば、高圧噴射、排ガス再循環システム（EGR）、酸化触媒、ディーゼルパティキュレートフィルター（DPF）、あるいはNO_x吸蔵還元触媒などの排ガス低減手段の導入が検討されている。

【0002】

排ガス低減手段の中で、特に排ガス後処理装置の酸化触媒、 NO_x 吸蔵還元触媒、及びDPFについては使用する潤滑油の組成によってその寿命が早まることが知られている。例えば摩耗防止剤、あるいは酸化防止剤（過酸化物分解剤）として有効なジアルキルジチオリン酸亜鉛（以下、ZnDTPという）を含む潤滑油を用いた場合には、ZnDTP中の亜鉛分が燃焼過程において酸化物、或いは亜鉛塩を形成し、灰分として酸化触媒、 NO_x 吸蔵還元触媒、DPFに堆積することで、これら排ガス後処理装置の浄化性能を損なう恐れがある。従って上記のような排ガス後処理装置を装着したエンジン用潤滑油にはZnDTPを添加しないか、使用してもその添加量を少量に抑えることが望ましい。また、金属系清浄剤についてもZnDTPと同様に燃焼生成物である金属酸化物や酸中和物が灰分として堆積することにより上述した問題を生じやすい。しかしながら、ディーゼルエンジン、特にEGRを装着したエンジンにおいては、潤滑油中にすすが多量に混入するため、潤滑油中のZnDTPや金属系清浄剤の含有量を減少させると動弁系等の摩耗の増大、ピストン清浄性の悪化につながる恐れがある。従って、ZnDTPや金属系清浄剤の含有量を低減した場合には、その低減に伴う清浄性や摩耗防止性の低下を補うための新たな手段の検討が必要になる。なお、排ガス後処理装置を装着したエンジン用の潤滑油組成物としては、硫酸灰分量を0.7質量%以下に抑えたディーゼルエンジン油組成物が提案されている（特開2000-256690号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ZnDTPや金属系清浄剤の配合量を低減した場合でも、高い摩耗防止性や高温清浄性を維持することができ、特にすすが多量に混入する条件においても高い摩耗防止性を有する、排ガス後処理装置を装着したディーゼルエンジンに好適な低灰型ディーゼルエンジン油を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ZnDTPや金属系清浄剤の配合量を低減した場合でも摩耗防止性や高温清浄性を維持できるディーゼルエンジン油を求めて鋭意研究を重ねた

結果、Z n D T P、金属系清浄剤の配合量を減量する一方で、特定の無灰分散剤、特定のリン含有無灰摩耗防止剤を特定量配合することで、すす混入下においても優れた摩耗防止性、高温清浄性を示す潤滑油組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、鉱油および／または合成油からなる基油に（A）コハク酸イミド系無灰分散剤を窒素濃度で 0. 0 8 ～ 0. 4 0 質量％、（B）金属系清浄剤を金属元素換算量で 0. 0 6 ～ 0. 1 8 質量％、（C）セカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛をリン元素換算量で 0. 0 4 ～ 0. 0 8 質量％、（D）リン含有無灰摩耗防止剤をリン元素換算量で 0. 0 1 ～ 0. 0 4 質量％含有し、かつ組成物中の硫酸灰分量が 0. 3 ～ 0. 8 質量％であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物にある。

【 0 0 0 5 】

本発明の潤滑油組成物の（B）成分がアルカリ土類金属のサリシレートであることが好ましい。

本発明の潤滑油組成物の（D）成分が亜リン酸エステルのアミン塩であることが好ましい。

本発明の潤滑油組成物は、排ガス後処理装置を装着したディーゼルエンジンに使用されることが好ましい。

本発明の潤滑油組成物は、ディーゼルパティキュレートフィルターを装着したディーゼルエンジンに使用されることが好ましい。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

本発明における潤滑油基油としては特に限定されるものではなく、通常、潤滑油組成物の基油として用いられるものであれば、鉱油系基油、合成系基油を問わず使用することができる。

鉱油系基油としては、具体的には、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製、ワックス異性化等の処理を 1 つ以上行って精製したもの等が挙げられ、特に水素化分解処理や水素化精製処理あるいはワックス異性化処理が施されたもの等の各種

の基油を用いることができる。

【0007】

合成系基油としては、具体的には、アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、ポリブテン又はその水素化物；1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ- α -オレフィン又はその水素化物；ジトリデシルグルタレート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、及びジオクチルセバケート等のジエステル；トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、及びペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル及びこれらの混合物等が例示できる。中でも、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ- α -オレフィン又はその水素化物が好ましい例として挙げられる。

【0008】

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における基油は、鉱油系基油又は合成系基油を単独あるいは混合して用いる以外に、2種類以上の鉱油系基油、あるいは2種類以上の合成系基油の混合物であっても差し支えない。また上記混合物における2種類以上の基油の混合比も特に限定されず任意に選ぶことができる。

【0009】

潤滑油基油の全芳香族含有量には特に制限はないが、15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは13質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。潤滑油基油の全芳香族含有量が15質量%を超える場合には、酸化安定性が劣るため好ましくない。一方、全芳香族含有量が2質量%未満の場合には、(A)～(D)成分が潤滑油基油に対し十分な溶解性が得られない場合があるので、全芳香族含有量は2質量%以上であることが好ましい。ここで全芳香族含有量とは、ASTM D2549に準拠して測定した芳香族留分 (aromatic fraction) 含有量を意味し、通常この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、アントラセン、フェナントレン、及びこれらのアルキル化物、四環以上のベンゼン環が縮合した化合物、又はピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が含ま

れる。

 $[0 \ 0 \ 1 \ 0]$

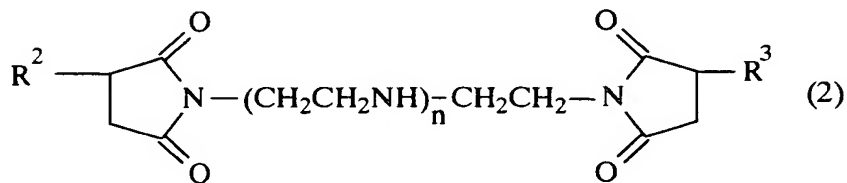
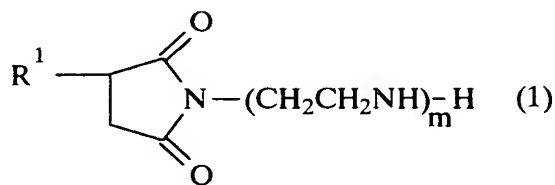
潤滑油基油の動粘度は、特に制限はないが、 100°C における動粘度は、 $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、一方、その動粘度は、 $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $8\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。潤滑油基油の 100°C における動粘度を $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上とすることによって油膜形成が十分であり、潤滑性に優れ、また、高温条件下での基油の蒸発損失がより小さい組成物を得ることができる。一方、 100°C における動粘度を $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下とすることによって、流体抵抗が小さくなるため潤滑個所での摩擦抵抗のより小さい組成物を得ることができる。

 $[0 \ 0 \ 1 \ 1]$

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における（Ａ）コハク酸イミド系無灰分散剤としては、例えば、下記の一般式（１）で表されるモノイミド及び一般式（２）で表されるビスイミド及びこれらを有機酸やホウ酸で変性したものなどが例示できる。

【 0 0 1 2 】

【化 1】

 $\{0\ 0\ 1\ 3\}$

一般式（１）及び（２）において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ個別にポリブテニル基を示し、 m 及び n は、それぞれ個別に２乃至５の整数を示す。

上記R¹、R²及びR³で表されるポリブテニル基の数平均分子量は、800以

上であることが好ましく、更に好ましくは900以上であり、特に好ましくは1500以上であり、一方、その数平均分子量は3500以下であることが好ましく、より好ましくは2500以下である。その数平均分子量が800未満である場合、清浄性が低下しやすく、一方、その数平均分子量が3500を超える場合には、低温流動性が低下しやすくなるためそれぞれ好ましくない。また、優れたスラッジ抑制効果を得るためには、m及びnは、それぞれ3又は4であることが好ましい。

【0014】

ポリブテニル基とは1-ブテンとイソブテンの混合物あるいは高純度のイソブテンを塩化アルミニウム系、フッ化ホウ素系等の触媒を用いて重合させて得られるポリブテンから得られるものであり、微量のフッ素分や塩素分が十分に除去されたものが特に好ましい。

【0015】

コハク酸イミドの製法は特に制限はないが、例えば数平均分子量800～3500の塩素化ポリブテン、好ましくは塩素やフッ素が十分に除去されたポリブテンを無水マレイン酸と100～200℃で反応させて得られるポリブテニルコハク酸をポリアミンと反応させることにより得ることができる。ポリアミンとしてはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びペンタエチレンヘキサミンなどが挙げられる。

【0016】

ホウ酸変性コハク酸イミドの製造方法としては、例えば、特公昭42-8013号公報及び同42-8014号公報、特開昭51-52381号公報、及び特開昭51-130408号公報等の開示されている方法等が挙げられる。具体的には例えば、アルコール類やヘキサン、キシレン等の有機溶媒、軽質潤滑油基油等にポリアミンとポリブテニルコハク酸（無水物）にホウ酸、ホウ酸エステル、又はホウ酸塩等のホウ素化合物を混合し、適当な条件で加熱処理することにより得ることができる。なお、この様にして得られるホウ素変性コハク酸イミドのホウ素含有量は通常0.1～4.0質量%である。

【0017】

本発明における（Ａ）成分の含有量の下限値は、組成物全量基準で窒素元素換算量で 0.08 質量％であり、好ましくは 0.10 質量％、特に好ましくは 0.12 質量％である。一方、その上限値は組成物全量基準で窒素元素換算量で 0.4 質量％であり、好ましくは 0.3 質量％である。（Ａ）成分の含有量が 0.08 質量％未満である場合は、十分な高温清浄性が得られず、一方、0.4 質量％を超える場合は低温流動性が悪化しやすくなる。

【0018】

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における（Ｂ）成分は金属系清浄剤である。金属系清浄剤としては、潤滑油に用いられる任意の金属系清浄剤が使用可能であるが、具体的には例えば、アルカリ金属スルホネート又はアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ金属フェネート又はアルカリ土類金属フェネート、アルカリ金属サリシレート又はアルカリ土類金属サリシレート、アルカリ金属ホスホネート又はアルカリ土類金属ホスホネート等の中から選ばれる 1 種以上のアルカリ金属又はアルカリ土類金属系清浄剤が挙げられる。

【0019】

アルカリ金属スルホネート又はアルカリ土類金属スルホネートとしては、分子量 300～1500、好ましくは 400～700 のアルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、特にナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の塩であり、マグネシウム塩、カルシウム塩が好ましく用いられる。

上記アルキル芳香族スルホン酸としては、具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸等が挙げられる。石油スルホン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸等が用いられる。また合成スルホン酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンをベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンをスルホン化したもの、あるいはジノニルナフタレン等のアルキルナフタレンをスルホン化したもの等が用いられる。またこれらのアルキル芳香族化合物をスルホン化する際のスルホン化剤としては、通

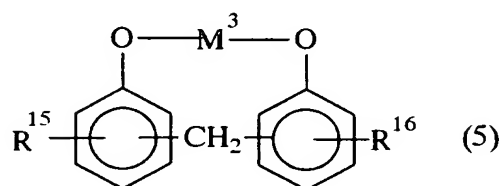
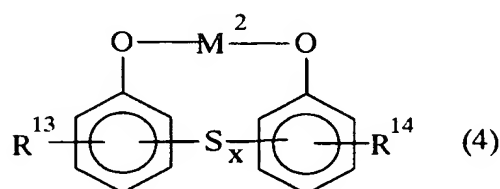
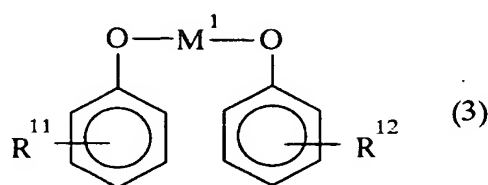
常発煙硫酸や無水硫酸が用いられる。

【0020】

アルカリ金属フェネート又はアルカリ土類金属フェネートとしては、アルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、特にナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の塩が挙げられ、例えばアルカリ土類金属フェネートとしては、下記一般式(3)～(5)で表されるものを挙げる事ができる。

【0021】

【化2】



【0022】

一般式(3)～(5)において、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶はそれぞれ個別に、炭素数4～30、好ましくは6～18の直鎖又は分枝のアルキル基を示し、M¹、M²及びM³は、それぞれ個別にアルカリ土類金属を示し、xは1または2を示す。

【0023】

上記R¹¹～R¹⁶で表されるアルキル基としては、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシ

ル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、及びトリアコンチル基等が挙げられる。これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた1級アルキル基、2級アルキル基又は3級アルキル基でもよい。

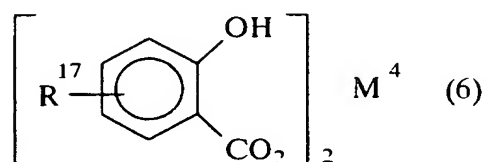
上記アルカリ土類金属は、カルシウム、又はマグネシウムが好ましく、特にカルシウムが好ましい。

【0024】

アルカリ金属サリシレート又はアルカリ土類金属サリシレートとしては、アルキルサリチル酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、特にナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の塩が挙げられる。例えばアルカリ土類金属サリシレートとしては、下記一般式(6)で表されるものを挙げることができる。

【0025】

【化3】



【0026】

一般式(6)において、R¹⁷は炭素数4～30、好ましくは6～18の直鎖又は分枝のアルキル基を示し、M⁴はアルカリ土類金属を示す。

上記R¹⁷で表されるアルキル基としては、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、及びトリアコンチル基

等が挙げられる。これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた1級アルキル基、2級アルキル基又は3級アルキル基でもよい。

上記アルカリ土類金属は、カルシウム、又はマグネシウムが好ましく、特にカルシウムが好ましい。

【0027】

アルカリ金属スルホネート又はアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ金属フェネート又はアルカリ土類金属フェネート及びアルカリ金属サリシレート又はアルカリ土類金属サリシレートは、上記のアルキル芳香族スルホン酸、アルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応物、及びアルキルサリチル酸等を直接、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩基と反応させることにより得ることができる。

【0028】

本発明の潤滑油組成物においてはアルカリ土類金属系清浄剤が好ましい。本発明では、上記のようにして得られた中性（正塩）アルカリ土類金属スルホネート、中性（正塩）アルカリ土類金属フェネート及び中性（正塩）アルカリ土類金属サリシレート以外にも、中性アルカリ土類金属スルホネート、中性アルカリ土類金属フェネート又は中性アルカリ土類金属サリシレートと過剰のアルカリ土類金属塩やアルカリ土類金属塩基を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性アルカリ土類金属スルホネート、塩基性アルカリ土類金属フェネート及び塩基性アルカリ土類金属サリシレート、あるいは中性アルカリ土類金属スルホネート、中性アルカリ土類金属フェネート又は中性アルカリ土類金属サリシレートの存在下で、アルカリ土類金属の水酸化物と炭酸ガス又はホウ酸とを反応させることにより得られる過塩基性（超塩基性）アルカリ土類金属スルホネート、過塩基性（超塩基性）アルカリ土類金属フェネート及び過塩基性（超塩基性）アルカリ土類金属サリシレートも好ましく使用することができる。

【0029】

本発明においては、上記のアルカリ金属塩、中性アルカリ土類金属塩、塩基性アルカリ土類金属塩、過塩基性（超塩基性）アルカリ土類金属塩及びこれらの混

合物等を用いることができる。本発明で用いるアルカリ金属系清浄剤又はアルカリ土類金属系清浄剤は、通常全塩基価が $0 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ のものを用いるが、特に優れた高温清浄性及び劣化後のすす混入下における摩耗防止性能を得るためには、全塩基価は、 $0 \sim 350 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $140 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ である。なお、全塩基価は、JIS K2501 (1992) の「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」の 7. に準拠して測定される過塩素酸法による全塩基価を意味する。

【0030】

金属系清浄剤は、通常軽質潤滑油基油等で希釈された状態で市販されており、また入手可能であるが、一般的にその金属含有量が $1.0 \sim 20$ 質量%、好ましくは $2.0 \sim 16$ 質量% のものを用いることが好ましい。

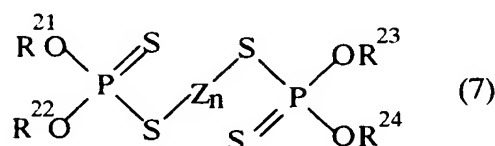
本発明においては、(B) 成分の含有量の下限値は組成物全量基準で金属元素換算量で 0.06 質量% であり、好ましくは 0.08 質量% である。一方、(B) 成分の含有量の上限値は、組成物全量基準で金属元素換算量で 0.18 質量% であり、好ましくは 0.17 質量% である。(B) 成分の含有量が 0.06 質量% 未満の場合は摩耗防止性の維持が困難になり、一方、(B) 成分の含有量が 0.18 質量% を超える場合は、排ガス後処理装置への灰分堆積量が増加する恐れがあるためそれぞれ好ましくない。本発明においては、高温清浄性及び摩耗防止性の維持に優れる点から、アルカリ土類金属サリシレートを使用することが特に好ましい。

【0031】

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における (C) 成分はセカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛である。セカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛としては、具体的に例えば、下記の一般式 (7) で表される化合物等が挙げられる。

【0032】

【化 4】



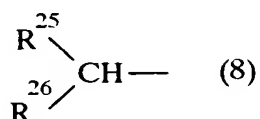
【0033】

一般式(7)において、R²¹、R²²、R²³、及びR²⁴は、それぞれ個別に炭素数が3～20、好ましくは3～15、さらに好ましくは4～10のセカンダリーアルキル基を示す。上記アルキル基の炭素数が3未満であると、耐摩耗性、酸化安定性が劣り、一方、炭素数が20を超えると、同様に耐摩耗性、酸化安定性が劣るためそれぞれ好ましくない。

セカンダリーアルキル基は、下記の一般式(8)で表される。

【0034】

【化5】



【0035】

一般式(8)において、R²⁵及びR²⁶は、それぞれ個別に炭素数1～18で、かつR²⁵とR²⁶の合計炭素数が2～19、好ましくは、炭素数1～8で、かつR²⁵とR²⁶の合計炭素数が2～9、特に好ましくは炭素数1～5で、かつR²⁵とR²⁶の合計炭素数が2～6の直鎖又は分枝アルキル基を示す。

上記R²⁵及びR²⁶で示されるアルキル基としては、具体的には、それぞれ個別に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、及びヘキサデシル基等のアルキル基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)を挙げることができる。

セカンダリーアルキル基の好ましい例としては、イソプロピル基、1-メチルプロピル基、1,3-ジメチルブチル基等を挙げることができる。特に好ましくは、1,3-ジメチルブチル基である。

上記のセカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛は1種単独で、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【0036】

本発明においては、(C)成分の含有量の下限值は組成物全量基準でリン元素

濃度換算で0.04質量%であり、好ましくは0.05質量%である。一方、その含有量の上限值は、組成物全量基準でリン元素濃度換算で0.08質量%であり、好ましくは0.07質量%である。(C)成分の含有量が0.04質量%未満の場合は初期摩耗防止性ならびに摩耗防止性の維持が困難になり、一方、(C)成分の含有量が0.08質量%を超える場合は、排ガス後処理装置への灰分堆積量が増加する恐れがあるためそれぞれ好ましくない。

【0037】

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(D)成分はリン含有無灰摩耗防止剤である。リン含有無灰摩耗防止剤としては、具体的に例えば、リン酸エステル類であり、例えば炭素数2～30、好ましくは6～20の炭化水素基を含有するリン酸エステル類、亜リン酸エステル類、これらのアミン塩及びこれらの混合物が挙げられる。

【0038】

上記炭素数2～30の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、及びアリールアルキル基を挙げることができる。

上記アルキル基としては、具体的には、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、及びオクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を挙げることができる。

上記シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基を挙げることができる。

上記アルキルシクロアルキル基としては、具体的には、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、及びジエチルシク

ロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（これらアルキル基のシクロアルキル基への置換位置は任意である）を挙げることができる。

【0039】

上記アルケニル基としては、具体的には、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、及びオクタデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、二重結合の位置も任意である）を挙げることができる。

【0040】

上記アリール基としては、具体的には、フェニル基、及びナフチル基等のアリール基を挙げることができる。

上記アルキルアリール基としては、具体的には、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、及びヘキシルフェニル基等の炭素数7～12のアルキルアリール基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）を挙げることができる。

上記アリールアルキル基としては、具体的には、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、及びフェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を挙げることができる。

【0041】

本発明における（D）成分は、亜リン酸エステル類、又はそのアミン塩が好ましく、亜リン酸エステル類の例としては、具体的には、モノプロピルホスファイト、モノブチルホスファイト、モノペンチルホスファイト、モノヘキシルホスファイト、モノペプチルホスファイト、モノオクチルホスファイト、モノオクタデシルホスファイト等の亜リン酸モノアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノプロペニルホスファイト、モノブテニルホスファイト、モノペンテニルホスファイト、モノヘキセニルホスファイト、モノペプテニルホスファイト、モノオクテニルホスファイト、モノオクタデセニルホスファイト等

の亜リン酸モノアルケニルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノフェニルホスファイト、モノクレジルホスファイト等の亜リン酸モノ（アルキル）アリアルエステル；ジプロピルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジペプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジオクタデシルホスファイト等の亜リン酸ジアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ジプロペニルホスファイト、ジブテニルホスファイト、ジペンテニルホスファイト、ジヘキセニルホスファイト、ジペプチニルホスファイト、ジオクテニルホスファイト、ジオクタデセニルホスファイト等の亜リン酸ジアルケニルエステル（アルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト等の亜リン酸ジ（アルキル）アリアルエステル；トリプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリペプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト等の亜リン酸トリアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等の亜リン酸トリ（アルキル）アリアルエステル；及びこれらの混合物等が例示できる。

これらの中では、亜リン酸トリエステルが好ましく、特に好ましくは、亜リン酸トリアリアルエステルである。

【0042】

上記亜リン酸エステル類のアミン塩としては、具体的には、酸性亜リン酸モノエステル、酸性亜リン酸ジエステル等にアンモニアや炭素数1～30、好ましくは炭素数2～20の炭化水素基または水酸基含有炭化水素基のみを分子中に含有するアミン化合物等の窒素化合物を作用させて、残存する酸性水素の一部または全部を中和した塩等が例示できる。これらの中では、酸性亜リン酸モノエステルのアミン塩が好ましい。

【0043】

上記窒素化合物としては、具体的には、アンモニア；モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルアミン、モノヘキシルアミン、モノヘプチルアミン、モノオクチルアミン、モノステアリ

ルアミン、モノオレイルアミン、モノプロペニルアミン、モノブテニルアミン、モノオクテニルアミン、モノオクタデセニルアミン、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、ジプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルブチルアミン、プロピルブチルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン等のアルキル又はアルケニルアミン（アルキル基又はアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノメタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン、モノペンタノールアミン、モノヘキサノールアミン、モノヘプタノールアミン、モノオクタノールアミン、モノナノールアミン、ジメタノールアミン、メタノールエタノールアミン、ジエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、エタノールプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールブタノールアミン、プロパノールブタノールアミン、ジブタノールアミン、ジペンタノールアミン、ジヘキサノールアミン、ジヘプタノールアミン、ジオクタノールアミン等のアルカノールアミン（アルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい）；およびこれらの混合物等が例示できる。

【0044】

本発明の内燃機関用潤滑油組成物においては、具体的には、ステアリルアシッドホスファイトのオレイルアミン塩やトリフェニルホスファイト等が優れた摩耗防止性能及び高温清浄性能を維持できるため、特に好ましく用いられる。

【0045】

これらの（D）成分は1種類あるいは2種類以上を任意に配合することができる。本発明の潤滑油組成物における（D）成分の含有量の下限值は、組成物全量基準でリン元素換算量で0.01質量%であり、好ましくは0.015質量%であり、一方、その含有量の上限值は、組成物全量基準でリン元素換算量で0.04質量%であり、好ましくは0.035質量%である。（D）成分の含有量が0.01質量%未満の場合は初期摩耗防止性ならびに摩耗防止性の維持が困難になり、一方、（D）成分の含有量が0.04質量%を超える場合は、酸化安定性が著しく悪化することからそれぞれ好ましくない。

【0046】

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における硫酸灰分量の下限値は0.3質量%であり、好ましくは0.4質量%である。一方、硫酸灰分量の上限値は0.8質量%であり、好ましくは0.6質量%である。硫酸灰分量の下限値が0.3質量%未満の場合は、前述したように摩耗防止性能を維持させることが困難であり、一方、硫酸灰分量が0.8質量%を超える場合には、排ガス後処理装置への灰分の堆積、特にDPFにおいては灰分による閉塞を生じるなどの好ましくない影響を及ぼす恐れがあることからそれぞれ好ましくない。

【0047】

本発明の潤滑油組成物には本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じて（A）成分以外の無灰分散剤、（C）成分及び（D）成分以外の摩耗防止剤、摩擦調整剤、酸化防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、及び消泡剤などを適宜添加することができる。

（A）成分以外の無灰分散剤としては、炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するベンジルアミン及びその誘導体、炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するポリアミン及びその誘導体等が挙げられる。

（C）成分及び（D）成分以外の摩耗防止剤としては、例えば、分子中に硫黄原子を1～4個含有するチオリン酸エステル類、分子中に硫黄原子を1～3個含有するチオ亜リン酸エステル類及びこれらのアミン塩、ジスルフィド類、硫化オレフィン類、ジチオカーバメート類及び硫化油脂類等の硫黄系化合物等が挙げられる。

摩擦調整剤としては、例えば、ジチオカルバミン酸モリブデン、ジチオリン酸モリブデン、炭素数6～30の炭化水素基を有する脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、及び脂肪族アミン等が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、各種フェノール系、アミン系、及び硫黄系化合物等が挙げられる。

防錆剤としては、例えば、アルケニルコハク酸エステル、及び多価アルコールエステル等が挙げられる。

抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、及びポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤が挙げられる。

金属不活性化剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンズイミダゾール系、ベンゾチアゾール系、及びチアジアゾール系化合物等が挙げられる。

消泡剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、及びポリアクリレートなどが挙げられる。

【0 0 4 8】

これらの添加剤を本発明の内燃機関用潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は組成物全量基準で、(A)成分以外の無灰分散剤、(C)成分及び(D)成分以外の摩耗防止剤、摩擦調整剤、腐食防止剤、防錆剤、及び抗乳化剤ではそれぞれ0.01～5質量%、金属不活性化剤では0.005～1質量%、消泡剤では0.0005～1質量%の範囲で通常選ばれる。

【0 0 4 9】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0 0 5 0】

(実施例 1～6 および比較例 1～6)

表 1 に示す組成に従い、本発明の内燃機関用潤滑油組成物(実施例 1～6)及び比較のための内燃機関用潤滑油組成物(比較例 1～6)を調製した。そして以下に示す性能評価試験にて評価した。評価試験結果を表 1 に示す。

【0 0 5 1】

(1) 高速四球試験

1) 初期潤滑油組成物(新油)を用いた場合

得られた各潤滑油組成物に対してカーボンブラックを3質量%配合し、ホモジナイザーにより25,000rpm、10分間攪拌分散させた。得られた各試験油を用いてASTM D417-82(シェル高速四球摩耗試験)に準拠し、8

0℃、1800rpm、30kg、30分の条件で試験を行い、摩耗痕径を測定した。

【0052】

2) 劣化後の潤滑油組成物を用いた場合

内燃機関用潤滑油酸化安定度試験 (Indiana Stirring Oxidation Test JIS K-2514、以下、ISOTと略す。) に準拠し、各潤滑油組成物を165.5℃、72時間の条件で強制劣化させた後、各劣化油に対して上記と同様にカーボンブラックを3質量%配合して各劣化試験油を調製した。そして上記と同様に摩耗試験を実施し、摩耗痕径を測定した。

【0053】

(2) ホットチューブ試験

各潤滑油組成物の高温清浄性を小松製作所式ホットチューブ試験「HT-201」にて評価した。試験は、軟質ガラスチューブを純アルミニウム製灼熱ブロックで290℃に加熱し、このチューブに試験油を0.3ml/hr、空気10ml/分を連続16時間送入することにより行い、試験終了後、チューブを石油エーテルで洗浄し、内壁の汚れから高温清浄性を評価した。評点は無色透明（汚れ無し）を10点、黒色不透明を0点とし、この間を予め1刻みで作成した標準チューブを参照して0.5刻みで評価した。290℃において当該評点が6以上であれば清浄性に優れた潤滑油と判断される。

【0054】

【表 1】

潤滑油組成物(各成分量:質量%)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
基油 鉱油 ¹⁾	85.5	86.7	86.3	85.7	87.2	86.1	86.8	87.2	90.5	86.5	86.4	86.6
(A)コハク酸イミド系無灰分散剤 ²⁾	8.0	8.0	8.0	8.0	6.0	8.0	8.0	8.0	3.0	8.0	8.0	8.0
(N)濃度:質量%	0.13	0.13	0.13	0.13	0.10	0.13	0.13	0.13	0.05	0.13	0.13	0.13
(B)金属系清浄剤	2.0			2.0	2.0	2.0	0.7		2.0	2.0	2.0	2.0
Caサリシレート ³⁾								0.3				
Caスルホネート ⁴⁾		0.8										
Caフェネート ⁵⁾			1.2									
(Ca)濃度:質量%	0.12	0.10	0.11	0.12	0.12	0.12	0.04	0.04	0.12	0.12	0.12	0.12
(C)sec-アルキルジチオリン酸亜鉛 ⁶⁾	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.7	0.95	0.95	0.95	0.95		0.4
(P)濃度:質量%	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.050	0.068	0.068	0.068	0.068	0.0	0.029
(Zn)濃度:質量%	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.055	0.074	0.074	0.074	0.074	0.000	0.031
(D)P系無灰摩耗防止剤												
リン酸エステル ⁷⁾	1.0	1.0	1.0		1.0	0.6	1.0	1.0	1.0		1.0	0.4
リン酸エステル ⁸⁾				0.8								
(P)濃度:質量%	0.025	0.025	0.025	0.024	0.025	0.015	0.025	0.025	0.025	0.0	0.025	0.010
その他添加剤 ⁹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
粘度指数向上剤 ¹⁰⁾	1.6	1.6	1.6	1.6	1.9	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
動粘度 100°C(mm ² /s)	10.59	10.45	10.70	10.32	10.05	10.56	9.25	9.45	8.67	10.18	10.22	10.25
全塩基価(mgKOH/g)	5.45	4.66	5.10	5.40	5.01	5.29	3.18	3.05	4.10	5.50	5.47	5.44
金属に起因する硫酸灰分(質量%)	0.52	0.47	0.51	0.52	0.52	0.49	0.27	0.26	0.52	0.52	0.39	0.45
(1)高速四球試験												
摩耗痕径(新油)(mm)	0.35	0.35	0.36	0.36	0.35	0.35	0.34	0.34	0.34	0.71	0.67	0.66
摩耗痕径(ISOT劣化油)(mm)	0.36	0.40	0.41	0.36	0.36	0.35	0.70	0.70	0.39	0.79	0.75	0.69
(2)ホットチューブ試験(高温清浄性)												
290°C, 16h	7.5	7.0	7.0	7.0	6.5	7.5	7.5	7.5	2.5	7.0	8.0	8.0

1)水素化精製鉱油(動粘度4mm²/s(@100°C)、粘度指数120)

2)ホウ素化ビスポリブテニルコハク酸イミド(ビスタイプ、ポリブテニル基の数平均分子量1300、窒素含有量1.6質量%、ホウ素含有量0.5質量%)

3)炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムサリシレート(全塩基価:166、カルシウム含有量5.8質量%、硫酸灰分量19.7質量%)

4)炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムスルホネート(全塩基価:320、カルシウム含有量12.5質量%、硫酸灰分量42.5質量%)

5)炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムフェネート(全塩基価:250、カルシウム含有量9.25質量%、硫酸灰分量31.5質量%)

6)ジ(1,3-ジメチルブチル)ジチオリン酸亜鉛(亜鉛含有量7.8質量%、リン含有量7.2質量%)

7)ステアリン酸アルキルホスファイトのオレイルアミン塩(リン含有量2.5質量%、窒素含有量0.35質量%)

8)トリフェニルホスファイト(リン含有量3.0質量%)

9)フェノール系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤

10)エチレン、プロピレン、2-メチル-5-ビニルピリジンの共重合体(重量平均分子量260,000、窒素含有量0.04質量%)

【0055】

表1の結果から明らかなように、本発明の内燃機関用潤滑油組成物（実施例1～6）は、低灰分でありながら優れた摩耗防止性能、高温清浄性能を示し、特に摩耗防止性においては、潤滑油が劣化した後においても初期値と殆ど変化無く高い摩耗防止性能を示している。

【0056】

一方、比較例1及び2に見られるように、（B）成分の含有量が少なすぎる場合（本発明で規定する範囲未満の場合）には、劣化後の潤滑油の摩耗防止性能が低下する。比較例3に見られるように、（A）成分の含有量が少なすぎる場合（本発明で規定する範囲未満の場合）には、十分な高温清浄性能を得ることができない。比較例4、及び5に見られるように、それぞれ（D）成分、あるいは（C）成分を含まない場合や、比較例6に見られるように、（C）成分の含有量が少なすぎる場合（本発明で規定する範囲未満の場合）には、十分な摩耗防止性能を得ることができない。

【0057】

【発明の効果】

本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、低灰分でありながら優れた摩耗防止性、高温清浄性を有し、特に初期及び劣化後においてもすす混入下における優れた摩耗防止性能を有する。従って、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、EGR、酸化触媒、NO_x吸蔵還元触媒、DPF等の排ガス後処理装置を装着したディーゼルエンジン用に特に好ましく用いることができる他、発電用、船用ディーゼルエンジン、ガスエンジン、二輪車、四輪車等のガソリンエンジン用の潤滑油等にも好ましく用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低灰でありながら摩耗防止性能及び高温清浄性能に優れ、特に排ガス後処理装置を装着したディーゼルエンジンに好適な内燃機関用潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 鉱油及び／又は合成油からなる基油に（A）コハク酸イミド系無灰分散剤を窒素元素換算量で 0.08～0.40 質量％、（B）金属系清浄剤を金属元素換算量で 0.06～0.18 質量％、（C）セカンダリーアルキルジチオリン酸亜鉛をリン元素換算量で 0.04～0.08 質量％、（D）リン含有無灰摩耗防止剤をリン元素換算量で 0.01～0.04 質量％配合し、かつ組成物中の硫酸灰分量が 0.3～0.8 質量％であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 2 8 6 8 6 5

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 4 4]

- | | |
|-----------|-------------------------|
| 1 . 変更年月日 | 1 9 9 9 年 4 月 2 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号 |
| 氏 名 | 日石三菱株式会社 |
| | |
| 2 . 変更年月日 | 2 0 0 2 年 6 月 2 8 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号 |
| 氏 名 | 新日本石油株式会社 |